Ueber

einige ammoniakalische Verbindungen des Uran.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

an der

philosophischen Facultät der Universität Würzburg

von

Friedrich Ferd. Regelsberger

aus

Neustadt a. d. Aisch (Mittelfranken.)

Würzburg.

Becker's Universitäts-Buchdruckerei.

1883.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. JOHANNES WISLICENUS, spreche ich an dieser Stelle öffentlich meinen herzlichsten Dank aus für die freundlichen Ratschläge, die er mir stets in gütigster Weise gewährt hat, sowie für die liebevolle Fürsorge, womit er während meiner Studienzeit mich begleitet hat.

Die Metallammoniumverbindungen, zu deren Kenntniss die vorliegende Arbeit einen kleinen Beitrag liefern möchte, beanspruchen das Interesse des forschenden Chemikers in mehr als einer Hinsicht.

Einmal geben sie ihm als Stickstoffverbindungen eigentümlicher Art Anlass zu fruchtbringenden Betrachtungen über die chemische Natur des Stickstoffs als eines sonst wenig reactionsfähigen Elements; sodann fördern sie neue Gesichtspuncte für das Studium der zu Grunde liegenden metallischen Radicale zu Tage, und lassen endlich, Dank ihrem ziemlich durchgreifenden Auftreten, eine Vergleichung der einzelnen Elemente in ihren Beziehungen zu einander und zum Stickstoff befriedigend durchführen.

Sie sind deshalb in ausgezeichneter Weise angetan die heutige Richtung der wissenschaftlichen Chemie zu unterstützen, die es sich zur Hauptaufgabe stellt:

„die Abhängigkeit der Zusammensetzung, Reactionen und chemischen Eigenschaften der einfachen und zusammengesetzten Körper von den Grundeigenschaften der in denselben enthaltenen Elemente zu erforschen, um den Rückschluss von dem bekannten Character eines Elements auf unbekannte Zusammensetzung und Eigenschaften seiner Verbindungen zu ermöglichen.“ [1])

[1]) *Mendelejeff*, Ann. Chem. Suppl. 8. 134. „über die periodische Gesetzmässigkeit der Elemente.“

Die Tatsache, dass Metalloxyde und Metallsalze von Ammoniakflüssigkeit gelöst werden und mit Ammoniak Verbindungen eingehen können, war zwar im vorigen Jahrhundert schon bekannt, beschränkte sich aber längere Zeit auf nur wenige Fälle. So machte der schwedische Chemiker *Bergman* erst gegen 1780 die Erwähnung, dass Kupferchlorür sich in Aetzammoniak farblos, Kobaltsalze darin mit roter Farbe lösten. Erst die 1808 von *Seebeck* in Göttingen[1]) und gleichzeitig, aber unabhängig davon von *Berzelius* und *Pontin* beobachtete, von *Davy* näher untersuchte Bildung des Ammoniumamalgams durch Electrolyse einer Ammonsalzlösung mit negativen Quecksilber-Pol lenkte die Aufmerksamkeit der Forscher auf die Ammoniakverbindungen überhaupt und gab zu Discussionen Anlass, die 1816 *Ampère* zu seiner lange angefochtenen, im wesentlichen aber jetzt giltigen Ammoniumtheorie führten, nach der in den Ammonverbindungen das Radical (NH_4) (Ammonium) anzunehmen ist, welches mit negativen Radicalen Salze analog und, wie *Mitscherlich* zeigte, isomorph den Kalisalzen bildet.

Diese Theorie ist wichtig als Grundlage der Anschauungen über die Constitution der Metallammonverbindungen; der Zusammenhang der letzteren mit den Ammonsalzen wurde denn auch ziemlich bald erkannt, nachdem sich einmal die Ansichten über die Ammonsalze etwas geklärt hatten.

1832 veröffentlichte *Persoz*[2]) und in demselben Jahr auch *H. Rose*[3]) Untersuchungen über die Verbindungen von Metallchloriden und Metallsalzen mit Ammoniak, einige Jahre später erschienen die Arbeiten *Kane's*[4]) über den

---

[1]) *Gehlen* Ann. 5. 482.
[2]) Ann. de chim. et phys. 46. 315.
[3]) Poggend. Ann. 20. 184.
[4]) *Berzelius'* Jahresber. 17. 170. 19. 243 u. ff.

gleichen Gegenstand. Obwohl diese Forscher sich Anschauungen über die Zusammensetzung dieser Verbindungen zu bilden versuchten, waren ihre Bemühungen doch noch nicht von theoretischem Erfolg begleitet, der erst den Entdeckungen der Platinbasen durch *Gros* und *Reiset* zu Teil wurde.

Gros[1]) hatte 1833 in *Liebig's* Laboratorium in Giessen aus dem *Magnus*'schen Platinchlorür-Ammoniak, das dieser[2]) durch Fällen einer salzsauren Lösung von Platinchlorür mit Aetzammoniak erhalten hatte, verschiedene neue Salze von sonst gleicher Zusammensetzung, aber mit verschiedenen Säuren dargestellt, von denen z. B. das Chlorid die Formel (wie sie *Gros* schrieb) ergab: $\dot{N}H_4\dot{C}l + Pt\dot{C}l + NH_2$, jetzt $Pt(NH_3)_4Cl_2$, das Nitrat $\dot{N}H_4\dot{N} + Pt\dot{C}lNH_2$, jetzt $PtCl_2(NH_3)_4(NO_3)_2$. Die Trennung der Formel begründete er mit der Verschiedenheit der Chloratome, welche sich dadurch kund gab, dass durch Silbernitrat anfangs nur ein Teil des Chlorgehalts und erst durch Kochen alles als Chlorsilber herausgenommen wurde. *Gros* zog ferner aus seinen Resultaten den Schluss, dass diese Salze entstanden seien durch Verbindungen der bez. Säure mit einer zusammengesetzten Basis: $Pt\dot{C}l + 2\dot{N} + 6H + O$.

Aus dem Sulfat stellte *Reiset* (1835)[3]) mit Barytwasser das Hydrat dar, dass er $\dot{P}t + 2NH_3 + \dot{H}$ schrieb, als einen mit stärker basischen Eigenschaften wie das Aetzammoniak begabten Körper, der mit Aetzalkalien gekocht kein Ammoniak entliess. Darin sah *Reiset* eine weitere Bestätigung der *Gros*'schen Ansicht.

Wie sie sich die Zusammensetzung dieser Basis dachten, geht aus ihrer Formel nicht klar hervor, wurde auch

---

[1]) Ann. Chem. 26. 246.
[2]) Poggend. Ann. 14.
[3]) Ann. Chem. 34. 111.

erst 1850 von *Gerhardt*[1]) und 1851 von *A. W. Hofmann*[2]) bestimmt dahin ausgesprochen, dass diese Platinbasen zu betrachten seien als Ammoniak, in dem verschiedene Mengen von H durch Pt oder NH_4 ersetzt sind. Um die Tatsache der verschieden leichten Ersetzbarkeit der Chloratome bei der Behandlung mit Silbernitrat zu erklären, nahmen *Kolbe* und *Grimm*[3]) chlorhaltige Radicale an, die für Wasserstoff im Ammonium substituirend eintreten.

Inzwischen waren auch die ammoniakalischen Verbindungen anderer Elemente, worunter besonders die des Cobalt und Quecksilber auffallende Erscheinungen boten, näher untersucht, und dadurch eine beträchtliche Vermehrung unserer Kenntnisse über diese Reihe von Verbindungen geschaffen worden, deren erfolgreiche Verwertung für theoretische Betrachtungen jedoch noch so lange nicht möglich war, als man sich von gewissen Voreingenommenheiten, wie die Lehre von der constanten Valenz der Atome, die Ansicht über die Sonderstellung des Kohlenstoffs in seinem chemischen Verhalten u. a. nicht losmachte. Die bedeutenden Fortschritte auf dem Gebiete der Kohlenstoffverbindungen, insbesondere die Erweiterung unserer Kenntnisse über die organischen Stickstoffverbindungen, die durch die so folgenreiche Entdeckung der Azo- und Diazoverbindungen durch *Peter Griess* eingeleitet worden war, brachten nun auch für die bis dahin gegenüber den Kohlenstoffverbindungen fast stiefmütterlich behandelte sog. anorganische Chemie neues Licht und freien, von keinen unhaltbar gewordenen Dogmen beschränkten Ausblick, so dass man sich endlich zu dem für alle theoretischen Anschauungen grundlegenden Satz erheben konnte, dass die Bindungsfähigkeit

---

[1]) Comptes rendus 1851. 203 und Ann. Chem. 76. 307.

[2]) Ann. Chem. 73; 78; 79.

[3]) Handwörterbuch der Chemie VI. 548. Ann. Chem. 99. 67.

oder der chemische Wert eines Atoms in einer Verbindung nicht allein (wenn auch vorzugsweise) durch die Natur des Elements, sondern auch durch die aller übrigen bedingt werde und dies umsomehr, in je näherer Beziehung jene zu ersterem ständen. Man sah sich ferner veranlasst die bisher dem Kohlenstoffatom allein zugeschriebene Fähigkeit (wenn man von dem bis dahin ziemlich unklaren Begriff eines Doppelatoms wie $(Co)_2$, $(Fe)_2$ absieht) sich mehrfach Atom an Atom zu sog. Atomketten zu binden auch auf andere Elemente auszudehnen, eine Fähigkeit, die man auf Grund der neuen organischen Stickstoffverbindungen für einzelne Atomcombinationen besonders dem Stickstoffatom zuschreiben musste. Und so kam man schliesslich zu der jetzt fast allgemein angenommenen, auf die oben erwähnte Ammoniumtheorie gegründeten Definition der Metallammoniumverbindungen, wonach dieselben „Ammonsalze sind, in denen an Stelle von Wasserstoffatomen andere substituirte Ammoniumreste vorhanden sind, die schliesslich auch Metall enthalten.“ [1])

Mit der Frage nach den Gründen, die zu diesen Definitionen führten, vereinigt sich die weitere schon oben angedeutete Frage nach der Bedeutung der zu Grunde liegenden Metalle für das Zustandekommen, den mehr oder minder festen Zusammenhang, und die Anzahl und Bindungsweise der aufgenommenen Stickstoffatome in diesen Verbindungen. Beide Fragen können nur durch Vergleichung der bekannten Tatsachen Beantwortung finden, und es erscheint bei der principiellen Wichtigkeit, besonders der letzten Frage, ein kurzer Ueberblick über das Wesen unserer Verbindungen nicht überflüssig.

Es sind vorzugsweise Haloide und Sauerstoffsalze, doch auch Hydrate und Oxyde, ja sogar einzelne Metalle, die

[1]) *Wislicenus*, Regnault-Streckers Lehrbuch d. anorg. Chem. S. 632.

die Eigenschaft besitzen, auf trockenem oder nassen Weg Ammoniak aufzunehmen und damit die erwähnten Metallammonverbindungen zu bilden.

Von den stärkst basischen Metallen, den Alkalimetallen, findet die Substitution schon im Ammoniakmolecul statt; man kennt hier nur Amide und Nitrile wie NH_2K und NK_3, die von Wasser sofort zersetzt werden.

Die Aufnahme von Ammoniak und Bildung von substituirten Ammonsalzen tritt jedoch schon bei der nächst basischen Gruppe, der Ca, Ba, Sr angehören, auf, indem deren entwässerten Haloide beim Verweilen in Ammoniakgas bis zu 8 Moleculen dess. aufnehmen und es erst beim Erhitzen und beim Lösen in Wasser nach und nach wieder abgeben und zwar als solches.

Noch beständiger sind die ammoniakalischen Verbindungen, welche Mg als Haloid, Zn und Cd auch als Sulfate bilden. Man findet hier einige sublimirbar, also anscheinend unzersetzt flüchtig, z. B. $ZnCl_2.NH_3$. Entsprechend der Unlöslichkeit der Oxyde und Hydrate in reinem Wasser werden diese Verbindungen von solchem unter Abscheidung des Hydrats oder Oxyds zersetzt, während sie in Ammoniakhaltigem Wasser sich klar lösen und daraus durch Verdampfen oder Verdunsten, freilich unter Ammoniakverlust, krystallinisch zu gewinnen sind. Aehnliche Verbindungen, meist weniger beständig, bilden sich noch durch Absorption von trockenem Ammoniakgas, wobei sehr häufig gerade so viel Molecule Ammoniak aufgenommen werden als negative Radicale vorhanden sind: die Haloide von Sn und Pb; $TiCl_4$, $SiCl_4$, $ZrCl_4$, BCl_3 und BFl_3; Al_2Cl_6; $AuCl_3$; $VOCl_3$; ferner $MnSO_4$. Die meisten dieser Verbindungen mit Ammoniak werden beim Erhitzen unter Bildung von Stickstoffverbindungen zersetzt; feuerbeständig (im Ammoniakstrom?) ist nach *Persoz* das Siliciumammonchlorid $SiCl_4.4NH_3$. Von Wasser werden sie mit Ausnahme der letzteren unter

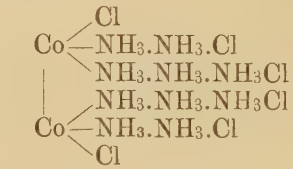
Ammoniakentwicklung zersetzt. Etwas beständigere Verbindungen bildet Fe und Ni: von ersterem kennt man ein schmelzbares krystallinisches Ferroammonchlorür $Fe(NH_3Cl)_2$ und ein Ferridammonchlorür $Fe_2(NH_3Cl)_2Cl_4$, das an der Luft zu dunkelroter Lösung zerfliesst, ohne, wie es scheint, Ammoniak abzugeben; das letztere Element nimmt in den Haloiden und Sauerstoffsalzen sowohl aus Ammoniakatmosphäre wie aus Ammoniakflüssigkeit 4 bis 6 Molekule Ammoniak unter Bildung von Nickelo-ammonsalzen auf.

An die letzteren schliessen sich eng an die des Cu, Ag und Hg, wovon besonders das letzte ausgezeichnet ist durch die Leichtigkeit mit der es nicht nur die verschiedensten einfachen, sondern auch mehrfach substituirte Ammonverbindungen, ja sogar solche bildet, in denen aller Wasserstoff durch Metall ersetzt ist, während die letzte Valenz des 5-wertigen Stickstoffatoms durch Halogene und andere negative Radicale, so auch durch (OH) und Sauerstoffvalenzen gesättigt sein kann. Allgemein wichtig ist dabei noch die Tatsache, dass von den sehr beständigen einfachen Mercurammonverbindungen an die Beständigkeit abnimmt, je weiter die Substitution geht.

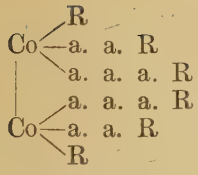
Von besonderem theoretischen Interesse aber, sowol wegen ihrer grossen Beständigkeit als wegen der durch weitgehende Substitution von Ammonradicalen herbeigeführten Complication und des damit in Zusammenhang stehenden eigentümlichen Verhaltens gegen gewisse Reagentien, das den einfachen Salzen fehlt, sind die Cobalt- und Platinammonverbindungen.

Während Cobalt in seinen Oxydulverbindungen wie Nickel 4 bis 6 Molecule Ammoniak aufnimmt, unterscheidet es sich dadurch, dass diese leicht durch Sauerstoffaufnahme in Cobaltidammonverbindungen übergehen, die sich durch geschickte Operationen auch isoliren lassen und deren Zusammensetzung dann 6, 8, 10 oder 12 Molec. NH_3 auf

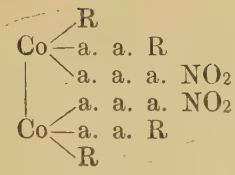
ein Co_2R_6 aufweist (wo R das negative Radical, auch die (OH) Gruppe bedeuten möge). Die Hydrate, die sich aus diesen Salzen, jedoch nur in Lösung und als leicht zersetzliche Körper gewinnen lassen, sind stärker basischer Natur als das Ammoniak selbst, ziehen begierig CO_2 aus der Luft an und vereinigen sich leicht mit Säuren, also Eigenschaften, die sie mit den Alkylammonbasen teilen. Ihre Salze müssen mit Ausnahme etwa der Hexammonverbindungen in gewissem Grade unsymmetrisch so z. B. das sog. Purpureocobaltchlorid, die Decammonverbindung $Co_2(NH_3)_{10}Cl_6$ etwa nach folgendem Schema constituirt sein:



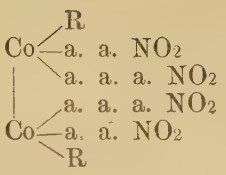
Für diese Auffassung sprechen ausser der Ueberlegung, dass 8 und 10 einwertige Atomgruppen nicht gleichmässig mit 6 Valenzen eines andern Elements in directe oder indirecte Bindung treten können, noch die Tatsachen: durch Reagentien, welche auf die Säureradicale wirken, werden diese Salze nur stufenweise angegriffen: so nimmt $AgNO_3$ erst beim Kochen allen Chlorgehalt aus den Chloriden, $BaNO_3$ fällt erst beim Abdampfen als Schwefelsäure nieder. Noch beweisender ist das Verhalten gegen salpetrige Säure: man kann durch geeignete Behandlung 2 oder 4 saure Atomgruppen, nicht aber alle 6 durch Nitrylgruppen ersetzen; so kennt man als Derivate der Decammonverbinduugen das Xantho- und das Flavocobaltchlorid, welche zu dem ursprünglichen Salz in der einfachen Beziehung stehen, wie sie durch nachstehende Formeln angedeutet wird, (wo a. Ammoniakgruppen (NH_3) und R ein einwertiges negatives Radical bedeuten möge):



Purpureocobaltverbdg.



Xanthovbdg.



Flavovbdg.

(Mit diesen Formeln soll nur eine Möglichkeit der Bindungen angedeutet werden, ohne damit entscheiden zu wollen, dass die Bindungen nicht auch anders vor sich gehen könnten).

Ganz ähnliche Verhältnisse, modificirt durch die verschiedene Valenz, treffen wir wieder bei den Elementen der Platingruppe, vor allem beim Platin selbst, das eine grosse Menge von Ammonverbindungen mit verschiedener Anzahl von Ammoniakmoleculen sowol in seiner Oxydul- als in seiner Oxydreihe bilden kann. Dabei tritt uns noch eine neue Erscheinung entgegen, die bei den andern Elementen bis jetzt nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden konnte, und die eine weitere Stütze unserer Theorie bildet: die Existenz von Isomeriefällen. Man kennt z. B. von der Zusammensetzung $Pt(NH_3)_2Cl_2$ drei, in Krystallform und speciellem chemischen Verhalten verschiedene Körper, für die man aus Gründen, die hier nicht aufgeführt werden können, die Formeln aufstellt:

a) $Pt(NH_3Cl)_2$ oder $Pt\begin{matrix}<^{NH_3.Cl}_{NH_3.Cl}\\ \|\\ <^{NH_3.Cl}_{NH_3.Cl}\end{matrix}Pt$

b) $PtCl(NH_3.NH_3)Cl$ oder $Pt\begin{matrix}<^{NH_3.NH_3.Cl}_{Cl}\\ \|\\ <^{Cl}_{NH_3.NH_3.Cl}\end{matrix}Pt$

und

c) $Pt\begin{matrix}<^{NH_3.NH_3.Cl}_{NH_3.NH_3.Cl}\\ \|\\ <^{Cl}_{Cl}\end{matrix}Pt$

Versucht man auf Grund der hier in möglichst kurzen Umrissen ihrem wesentlichen Inhalte nach wiedergegebenen Tatsachen Beziehungen zu finden zwischen den Elementen hinsichtlich der Bildungsfähigkeit und Bindungsfestigkeit derartiger Verbindungen, so lässt sich ein gewisser Zusammenhang nicht verkennen, ein Zusammenhang der sich zunächst in dem Auftreten analoger Verhältnisse bei Gliedern derselben Elementengruppe zu erkennen gibt. Auch hier wird man, wie es schon für eine Anzahl chemischer und physikalischer Eigenschaften mit ziemlichen Glück durchgeführt ist und wie es sich in dem zunächst von *Mendelejeff* aufgestellten sog. periodischen System der Elemente ausspricht, zu dem Satze gelangen, dass die Fähigkeit solche Verbindungen zu bilden und überhaupt die Affinität zu Stickstoff in einer gewissen Abhängigkeit vom Atomgewicht steht, dass sie, wie *Mendelejeff* sagt, eine periodische Function des Atomgewichts ist. Ein vergleichendes Studium dieser Verhältnisse an der Hand des periodischen Systems ergibt zunächst noch grosse Lücken und Unvollständigkeiten und ein allgemeines Gesetz wird sich, ausser der erwähnten Analogie innerhalb der Elementengruppen, kaum jetzt schon auffinden lassen.

Eine solche Lücke war bis vor einigen Jahren in der Chromgruppe. Ist sie auch seitdem durch *Joergensen's* und seiner Schüler Untersuchungen wenigstens für das Chrom einigermassen ausgefüllt worden, so bleiben doch noch genug Fragen bezüglich des Verhaltens der übrigen Elemente Mo, W und U.

Auf Wunsch des Herrn Professor *Wislicenus* habe ich mich der Aufgabe unterzogen diese Verhältnisse bezüglich des Urans näher zu studiren.

Von diesem Element ist nur e i n e Tatsache bekannt, welche auf die Existenz von Ammonverbindungen direct

hinweist. *Rammelsberg* [1]), von dem deren Kenntniss herrührt, fand, dass Uranchlorür UCl_4 bei gewöhnlicher Temperatur unter Wärmeentwicklung 5.44 Teile Ammoniak auf 100 Teile des Chlorürs verschluckt, wonach sich etwa eine Formel $3UCl_4 . 4NH_3$ (NH_3 = 5.93 auf 100 Tle Chlorür) ergibt. Beim Erhitzen desselben in Ammoniakgas bildet sich nach *Rammelsberg* U_2Cl_6, nach *Uhrlaub* [2]) hält das Product noch Stickstoff. Der letztere fand auch, dass das nach *Wöhler* [3]) und *Hermann* [4]) durch Schmelzen des Uranylchlorids mit Chlornatrium und Chlorammonium dargestellte krystallinische Uranoxydul Stickstoff enthalte.

Bei meiner Untersuchung habe ich die Uranosalze zunächst ausser Acht gelassen und mich mit den interessanteren und beständigeren Uranylverbindungen beschäftigt, in denen bekanntlich mit einziger Ausnahme des von *Ditte* [5]) vor kurzer Zeit entdeckten Uranhexafluorürs ($UF_6 . 8HF$) das zweiwertige Radical UO_2 als basischer Bestandteil fungirt.

Die Uranylsalze geben, wie bekannt, wenn sie in wässriger Lösung mit Ammoniak zusammenkommen, damit den gelben Niederschlag von Ammonuranat $U_2O_7(NH_4)_2$.

Aus diesem Verhalten ergab sich für eine erfolgreiche Untersuchung die Notwendigkeit auf das Peinlichste alles Wasser auszuschliessen; es konnte aus diesem Grunde auch keine Krystallwasser-Verbindung zum Ausgangsobject gewählt werden. Bei dem grossen Vereinigungsbestreben der

---

[1]) Poggend. Ann. 55. 318.

[2]) Inaug.-Diss. Verbindungen einiger Metalle mit Stickstoff. Göttingen 1859.

[3]) Ann. Chem. 41. 345.

[4]) Uranverbindungen. Inaug.-Diss. Göttingen 1861.

[5]) Comptes rendus 91.

Uranylsalze mit Wasser, das sicherlich teilweise auf chemischer Bindung desselben als „Halhydratwasser“ beruht, war es schwierig diese Bedingung zu erfüllen; denn der Weggang der letzten Anteile Wasser hat auch immer eine Zersetzung des Salzes zur Folge. Es blieb als einzig brauchbares Untersuchungsobject nur das wasserfreie Uranylchlorid UO_2Cl_2.

I. Darstellung des Uranyldichlorürs.

Das Uranylchlorid UO_2Cl_2 war zuerst von *Peligot* [1]) durch Ueberleiten eines trockenen Chlorstroms über glühendes Uranoxydul erhalten worden; es unmittelbar aus dem Uranoxyd UO_3 mit Chlorgas oder trockenem Salzsäuregas darzustellen ist nicht möglich. Ebenso gelang auch der Versuch, den ich anstellte, es aus dem wasserhaltigen Uranylchlorid zu bekommen, das leicht durch Auflösen des Oxyds in Salzsäure, Abdampfen und Trocknen über Schwefelsäure erhalten wird, nur teilweise; beim Erhitzen im trockenen Chlorstrom gieng zwar alles Wasser, aber auch der grösste Teil des Chlors mit weg und nur wenig Chlorid mit sehr viel Oxydul vermengt blieb zurück. Ich blieb deshalb bei der *Peligot*'schen Methode und fand nach öfteren Versuchen folgendes Verfahren für das beste: Aus reinem Uranylnitrat wurde durch vorsichtiges Erhitzen (auf 250—300°) und unter stetigem Umrühren der geschmolzenen Masse das gelbe Oxyd, UO_3, hergestellt und dieses durch Glühen im reinen, trockenen Wasserstoffstrome zu Oxydul UO_2 reducirt. Nun wurden in ein schwer schmelzbares Rohr, wie

[1]) Ann. Chem. 41.

es zu Elementaranalysen benützt wird, eine Anzahl Porzellanschiffchen hinter einander eingeschoben, jedes mit nur sehr wenig (0,1—0,3 gr) des Oxyduls beschickt und dann in einem Verbrennungsofen im trockenen Kohlendioxydstrom bis zur Rotglut erhitzt, während inzwischen ein Chlorentwicklungsapparat in Gang gesetzt wurde. Nachdem die Röhre, soweit die Schiffchen reichten, in Rotglut war und auch der Chlorstrom, der Zeit und Farbe nach, luftfrei sein konnte, wurde schnell die Verbindung mit dem Kohlensäureapparat unterbrochen und die mit dem Chlor-Entwicklungs- und Trockenapparat hergestellt. Die Chlorirung gieng bei starkem Chlorstrom sofort an, als Chlor hinzutrat, was sich durch die rasch fortschreitende, hellrot leuchtende Verglimmung zeigte. Mit dem Ende der Verglimmung war auch die Chloraufnahme zu Ende. Es wurde nun im Chlorstrom, sodann bis zu Ende im Kohlensäurestrom erkalten lassen und die Schiffchen, von denen die Einwirkungsmasse nur schwer loszutrennen war, im verschlossenen Glas im Exsiccator bis zum Bedarfsfall aufbewahrt. Das Product zeigte, besonders am Rande die characteristischen, grünlichgelben, etwas fluorescirenden prismatischen Nadeln des Uranylchlorids und auch dessen leichte Schmelzbarkeit; in der Mitte war es dunkel und deutete so auf unvollständige Umwandlung, wie auch die Untersuchung bestätigte; wie schon *Peligot* bemerkte, waren stets bedeutende Mengen des Uranoxyduls unangegriffen geblieben, weil sie, wie ich glaube, durch das leicht schmelzbare Chlorid eingehüllt und so vor weiterer Einwirkung geschützt worden waren. Eine directe Verwendung des Products war daher zu dieser Arbeit nicht möglich. Zum Glück bot sich in der Löslichkeit des Chlorids in wasserfreiem Aether ein Mittel zur Reindarstellung, da die Sublimation wegen der Schwerflüchtigkeit nicht angewandt werden konnte. Indess auch hier bot sich insofern eine weitere Schwierigkeit als weder

Schütteln oder Erwärmen der gepulverten Masse mit Aether, noch Versuche mit verschiedenen Extractionsvorrichtungen irgend welche bemerkenswerte Lösung bewirkten. Den besten Erfolg erzielte ich, wenn auf einmal nur kleine Mengen der auszuziehenden Masse unter Aether [1]) in einer Reibschale fein zerrieben und die entstehende Lösung durch ein Faltenfilter vom Rückstand getrennt wurden. Diese Operation musste möglichst rasch vorgenommen werden um Wasseranziehung zu vermeiden.

Aus dieser so gewonnenen Lösung liess sich nun durch Verdunsten des Aethers im warmen trockenen Luftstrom, über concentrirter Schwefelsäure oder im Vacuum das Uranylchlorid fest, krystallisirt gewinnen.

Aus dem Vacuum erhält man eine wohl characterisirte Verbindung, die in schönen warzenförmig gruppirten Krystallnädelchen von schwefelgelber Farbe zurückbleibt und ungemeine Zerfliesslichkeit und leichte Schmelzbarkeit zeigt. (Die Analyse und Operationen mit dem Uranylchlorid haben wegen dieser Hygroscopicität einige Schwierigkeit, weshalb besonders rasch und mit gewissen Vorsichtsmassregeln gearbeitet werden muss.)

Die Zusammensetzung dieses Körpers entspricht der Formel UO_2Cl_2. $2C_4H_{10}O$, wenn man die nach Abzug von Cl und UO_2 bleibende Differenz als Aether berechnet, wofür ausserdem der bei längerem Verweilen über Schwefelsäure auftretende Aethergeruch und die Schwärzung der Schwefelsäure spricht.

Analyse a. 0,2379 gr Substanz gab
0,1400 AgCl = 0,03463 Cl = 14,55%

---

[1]) Der verwendete Aether war nach seiner Reinigung von Alkohol u. s. w. wiederholt über Na destillirt und stehen gelassen worden, daher absolut wasserfrei

b. 0,2558 gr Substanz gab
0,1472 gr AgCl = 0,03642 Cl = 14,24%
0,1470 gr U_3O_8 = 0,14145 UO_2 = 55,29%

Berechnet für UO_2Cl_2. 2 Aether		gefunden a.	b.	Atom quot.
UO_2	55,40	—	55,29 =	0,203
Cl	14,46	14,55	14,24 =	0,402
Differenz-Aether	30,14	—	30,57 =	0,413

Die auf die beiden andern noch erwähnten Arten erhaltenen Producte zeigten das Verhältniss UO_2 : Cl = 1 : 2, aber verschiedene, jedoch kleinere Differenzen von 100, woraus sich ergibt, dass die vorliegende Uranylchlorid-Aetherverbindung über concentrirter Schwefelsäure und im warmen Luftstrom teilweise Aether abgibt.

a. 0,4697 gr Subst. über Schwefelsäure getrocknet gab
0,2964 gr AgCl = 0,07331 Cl = 15,61%
0,2990 gr U_3O_8 = 0,2877 UO_2 = 61,25%

b. 0,5720 gr Subst. im warmen Luftstrom getrocknet gab
0,4180 U_3O_8 = 0,4022 gr UO_2 = 70,31%

c. 0,5777 gr Subst. im warmen Luftstrom getrocknet gab
0,4025 gr UO_2 = 69,68%
0,4333 gr AgCl = 0,1070 Cl = 18,52%

Eine Zusammenstellung mit Angabe der Atomquotienten möge zur Uebersicht dienen:

	Gefunden. a.	Atom-quot.		b.	c.	Atom-quot.	
UO_2	61,25 =	0,225	1	70,31	69,68 =	0,256	1
Cl	15,61 =	0,440	1,95	—	18,52 =	0,521	2,03
Diff.-(Aether)	23,14 =	0,312	—	—	11,97 =	0,162	—

Aus den angeführten Analysen ergibt sich die Reinheit des in folgendem verwendeten Chlorids.

II. Einwirkung von Ammoniak auf die ätherische Lösung von Uranylchlorid.

Uranyldiammondichlorür.

Leitet man in die, wie oben angegeben erhaltene, ätherische Lösung des Uranylchlorids, die eine citronengelbe Farbe zeigt, gut getrocknetes Ammoniakgas ein, so fällt sofort ein eigelber, flockiger, voluminöser Niederschlag zu Boden, während die überstehende Flüssigkeit sich nach längerem Einleiten entfärbt. Wenn man nun rasch abfiltrirt, die erhaltene Substanz kurze Zeit über Schwefelsäure trocknet, dann zerreibt und im verschlossenen Röhrchen aufhebt, so ist meist kein Aethergeruch mehr zu bemerken. Bringt man sie aber von neuem offen in den Exsiccator, so zeigt sich bald darauf unter der Glocke ein starker Geruch nach Aether, während gleichzeitig die vorher helle Schwefelsäure sich ganz dunkel färbt, ein Zeichen, dass sie organische Substanz aufgenommen hat. Daraus ergibt sich zunächst, dass das Product Aether enthält, der nach Art der Krystallwasserverbindungen gebunden ist.

Da die vollkommene Entätherung sehr schwer stattfand, erst nach wochenlangem Verweilen im Vacuum über Schwefelsäure eintrat, während andererseits der erste Austritt schon beim blossen Verweilen im Exsiccator statt hatte, so war es schwer, Präparate von constanter Zusammensetzung zu erlangen, indessen ergaben die zahlreichen Analysen, in denen meist Cl, NH_3 und U gleichzeitig oder doch zwei der Bestandteile bestimmt wurden, doch stets das Verhältniss $U : Cl : NH_3 = 1 : 2 : 2$.

Für die frische Substanz, welche nur kurze Zeit über Schwefelsäure gelegen hatte, bis sie nach dem Zerreiben trocken erschien und kaum mehr nach Aether roch, er-

gaben die Analysen eine constante Differenz von 100, welche als Aether berechnet, wozu das oben angeführte Verhalten im Exsiccator, nämlich die Schwärzung der Schwefelsäure und der erneute starke Geruch nach Aether, berechtigte, zu der Formel $UO_2(NH_3)_2Cl_2$. $C_4H_{10}O$, also Uranyldiammondichlorür-Aether, führten.

Von dieser Substanz war in einigen Fällen durch sehr langes Verweilen im Vacuum vollständige Entätherung erzielt worden; denn die analytischen Resultate entsprechen einer Formel $UO_2(NH_3)_2Cl_2$, Uranyldiammondichlorür. Die übrigen zu den Analysen und Versuchen benützten Präparate, welche ungleich lange im Exsiccator gestanden hatten, ergaben auch ungleiche Differenzen und somit verschiedenen Aethergehalt, jedoch stets unter dem der frischen Substanz, so dass man diese Präparate als verschiedene Gemenge von Uranyldiammondichlorür - Aether und Uranyldiammondichlorür auffassen kann.

Bevor ich die analytischen Belege angebe, mögen noch einige Bemerkungen über die Ausführung der Analysen hier Platz finden.

Um die 3 Bestandtheile NH_3, U und Cl in einer Portion zu bestimmen, wurde zuerst das Ammoniak in einem geeigneten Apparat durch Kochen mit reinstem Aetznatron abdestillirt und entweder in titrirter Salzsäure aufgefangen und alkalimetrisch, oder durch destillirte Salzsäure absorbirt und als Platinsalmiak, resp. Platin bestimmt. Die besten Resultate wurden erzielt mit einem Apparat, wie ihn *Fresenius*[1]) angibt, jedoch ohne den Kühler, dagegen mit einer Vorrichtung um während des Erhitzens, das nur auf dem Wasserbad geschah, in einem trockenen Luftstrom destilliren zu können. Die Destillation war auf diese Weise nach 10—12 Stunden vollständig beendet, da nach dieser

[1]) Anleitung zur quant. chem. Anal. 6 A. Bd. I. 224.

Zeit alles Ammoniak aus dem Apparat verdrängt und absorbirt war. Im Destillationskolben blieb Cl als Chlornatrium gelöst, U als Natriumuranat unlöslich zurück und konnten beide so durch Filtration getrennt werden. Das Chlor wurde auf die bekannte Weise als AgCl bestimmt; das Uran wurde aus der salzsauren Lösung des Rückstands durch wiederholtes Ausfällen mit Ammoniak in Uranat, oder wie *Zimmermann*[1]) neuestens empfiehlt, durch einmaliges Fällen mit farblosem Schwefelammon in Uranylsulfid, und beide durch Glühen an der Luft in U_3O_8 resp. im Wasserstoffstrom in UO_2 übergeführt. — Etwas erschwerend für die Analyse war der Umstand, dass in die Lösung, in der Chlor bestimmt wurde, auch etwas Uranat mit übergieng in Mengen, die nicht vernachlässigt werden durften.

a. Analysen der frischen Substanz.

Dieselbe hatte nur solange über Schwefelsäure gelegen, bis sie eben nicht mehr nach Aether roch.

I. 0,4455 gr Subst. gab 0,2818 gr AgCl = 0,0697 Cl = 15,65%
II. 0,6538 „ „ „ 0,4141 „ AgCl = 0,1024 Cl = 15,66%
III. 0,5442 „ „ „ 0,03825 „ NH_3 = 7,03%
(durch Titriren gefunden.)
0,08563 Cl = 15,73%
0,32912 UO_2 = 60,47%
IV. 0,8997 gr Subst. gab 0,06613 NH_3 = 7,35% (durch Titr.)
0,5330 UO_2 = 59,22%
V. 0,7483 „ „ „ 0,05661 NH_3 = 7,61%
0,4783 AgCl = 0,1183 Cl = 15,91%

	gefunden						berechnet für
	III.		IV.		V.		$UO_2Cl_2(NH_3)_2.C_4H_{10}O$.
	%	Atomq.	%	Atomq.	%	Atomq.	
NH_3	7,03	= 0,417	7,35	= 0,432	7,61	= 0,448	7,54
UO_2	60,47	= 0,222	59,22	= 0,218	—		60,31
Cl	15,73	= 0,443	—		15,91	= 0,448	15,74
Rest:	16,77%						16,41 Aether

[1]) Ann. Chem. Bd. 213. 285.

b. Analysen der ganz entätherten Substanz.

Die frische Substanz, deren Zusammensetzung unter a. angegeben, gab beim Verweilen im Exsiccator nur nach und nach Aether ab und erst nach wochenlangem Stehen im Vacuum konnte Entätherung erreicht werden, so dass also weder Schwärzung der Schwefelsäure noch Aethergeruch mehr auftrat und auch bei wiederholten Wägungen in längeren Zwischenräumen keine Gewichtsabnahme constatirt werden konnte: diese letzte Substanz wurde den Analysen unterworfen.

I. 0,4175 gr Subst. gab
0,2228 Pt = 0,0389 NH_3 = 9,32%
II. 0,5455 gr Subst. gab
0,4049 U_3O_8 = 0,3895 UO_2 = 71,41%
0,4156 AgCl = 0,1028 Cl = 18,84%
III. 0,4937 gr Subst. gab
0,2280 Pt = 0,03951 NH_3 = 8,01%
0,3715 U_3O_8 = 0,35748 UO_2 = 72,41%
0,3665 AgCl = 0,0907 Cl = 18,36%
IV. 0,6702 gr Subst. gab
0,4704 UO_2 = 70,20%
0,4969 AgCl = 0,1236 Cl = 18,44%

Uebersicht mit Angabe der Atomquotienten (Atomq.):

	Gefunden.						
	I.	II.	Atomq.	III.	Atomq.	IV.	Atomq.
NH_3	9,32%	—		8,01	0,471	—	
UO_2	—	71,41%	0,263	72,41	0,266	70,20	0,258
Cl	—	18,84	0,530	18,36	0,517	18,44	0,519

Berechnet für $UO_2(NH_3Cl)_2$
NH_3 9,02
UO_2 72,15
Cl 18,83

c. Analysen der nur teilweise entätherten Präparate.

Die zu diesen Analysen benützte Substanz war längere oder kürzere Zeit offen über Chlorcalcium oder über Schwefelsäure gestanden; im letzteren Falle hatte sich der Aetherweggang, ausser durch den Geruch, auch noch, wie schon bemerkt, durch die Schwärzung der Schwefelsäure gezeigt.

I. 0,8425 gr Subst. gab
0,06715 NH_3 = 7,91%
0,5627 U_3O_8 = 0,54147 UO_2 = 63,81%
0,5661 AgCl = 0,14005 Cl = 16,51%

II. 0,5920 gr Subst. gab
0,2874 Pt = 0,0503 NH_3 = 8,49%
0,3940 UO_2 = 66,57%
0,4254 AgCl = 0,10524 Cl = 17,78%

III. 1,0626 gr Subst. gab
0,0902 gr NH_3 = 8,49%
0,7374 U_3O_8 = 0,7096 UO_2 = 66,78%

IV. 0,9172 gr Subst. gab
0,4481 gr Pt = 0,0784 NH_3 = 8,55%
0,6720 AgCl = 0,1662 Cl = 18,12%

V. 0,5050 gr Subst. gab
0,03951 NH_3 = 7,92%
0,3715 U_3O_8 = 0,3575 UO_2 = 70,79%
0,3665 AgCl = 0,0907 Cl = 17,96%

	I		II		III		IV		V	
	%	Atomq.	%	Atomq.	%	Atomq.	%	Atomq.	%	Atomq.
NH_3	7,91	0,465 2	8,49	0,499 2	8,49	0,499 2	8,55	0,503 1	7,92	0,466 1,8
UO_2	63,81	0,234 1	66,57	0,245 1	66,78	0,246 1	—	—	70,79	0,260 1
Cl	16,51	0,465 2	17,78	0,500 2	—	—	18,12	0,510 1	17.96	0,506 1,95
Rest	11,77%	—	7,16%	—	—	—	—	—	3,33%	—

III. Einwirkung von Ammoniakgas auf das Uranyldiammondichlorür.

Uranyltriammondichlorür.

Die bei andern Elementen fast durchweg sich findende Erscheinung, dass die auf trockenem Wege durch Ammoniakabsorption gebildeten Ammonverbindungen mehr Ammoniakmolecule enthalten als die auf nassem Wege dargestellten, lässt sich aus Analogiegründen auch für das Uran erwarten. Es lag deshalb der Gedanke nahe, die Einwirkung von trockenem Ammoniakgas auf die neue Ammonverbindung $UO_2(NH_3Cl)_2$+Aether zu untersuchen, um so direct zu einer Verbindung mit höherem Ammoniakgehalt zu gelangen.

Zu diesem Zwecke wurde von der über Schwefelsäure getrockneten Verbindung eine Portion in ein Schiffchen gefüllt und zu wiederholten Malen trockenes Ammoniakgas darüber geleitet, bis constantes Gewicht eintrat.

Zwei quantitativ durchgeführte Versuche zeigten, dass wirklich Ammoniak und zwar gerade ein Molecul aufgenommen wurde, das Additionsproduct somit in beiden Versuchen die Zusammensetzung $UO_2(NH_3)_3Cl_2+C_4H_{10}O$ angenommen hatte, also zu Uranyltriammondichlorür (+Aether) geworden war.

Bemerkenswert ist noch, dass das Einwirkungsproduct vor jeder Wägung längere Zeit offen über Schwefelsäure gestanden hatte: ein Umstand, der zur Beurteilung der Beständigkeit dieser Verbindung von Belang ist.

I. 0,3430 $UO_2Cl_2(NH_3)_2$.1 Aether nahmen zu um 0,0090 gr = 2,624% ; daher zur Analyse:

0,3520 gr gab 0,2190 gr Pt = 0,0383 NH_3 = 10,88%
0,2340 „ AgCl = 0,0577 Cl = 16,39%
0,2015 „ UO_2 = 57,24%

II. 0,4835 frische Subst. Abnahme: 0,0011 gr = 0,23% (also wahrscheinlich nicht ganz Aethertrocken) zur Analyse
0,4824 gr gab 0,05228 gr NH_3 = 10,84%
0,2990 „ AgCl = 0,0739 Cl = 15,32%
0,2904 „ U_3O_8 = 0,2794 UO_2 = 57,92%

	Berechnet für $UO_2(NH_3)_3Cl_2$.Aether		Gefunden. I.			II.		
	%	%	Atomq.			Atomq.		
NH_3	10,90	10,88	0,640	3,05		10,84	0,638	3
UO_2	58,12	57,24	0,210	1		57,92	0,213	1
Cl	15,17	16,39	0,461	2,19		15,32	0,431	2,02
Aether	15,81	—	—	—		—	—	—
	Rest	15,49				15,92		

IV. Einwirkung von Ammoniak auf festes Uranyldichlorür.

Nachdem die beiden Versuche die gehofften Resultate ergeben hatten, musste ein dritter Weg auch noch zu einer Ammonverbindung führen: nämlich die Behandlung des festen Uranylchlorids mit trockenem Ammoniakgas. Dem zweiten Versuch entsprechend musste auch hier, wenn überhaupt, die Absorption von wenigstens 3 Moleculen NH_3 erwartet werden.

Das krystallisirte Uranyldichlorür war wie S. 18 angegeben, erhalten worden. Ein Aethergehalt, den es besass, gieng in die Ammoniumverbindung teilweise mit über.

Das ungemein hygroscopische Uranylchlorid wurde zur Ausführung des Versuchs unter den hiefür bekannten Vorsichtsmassregeln abgewogen, in das Schiffchen gefüllt und rasch in das Rohr verbracht, durch welches schon längere Zeit ein trockener Ammoniakgasstrom gegangen war. Die Einwirkung des Ammoniakgases zeigte sich rasch und deutlich durch den Wechsel der Färbung, welche von

citronengelb durch bräunlich in orangerot übergieng. Es wurde so oftmal, stets längere Zeit, Ammoniak darüber geleitet bis zwei auf einander folgende Wägungen constantes Gewicht ergaben. Dann wurde die Substanz rasch in den Ammoniakbestimmungsapparat gebracht und die Destillation mit NaOH in den Gang gesetzt.

Von 3 Versuchen, welche so angestellt wurden, gaben zwei (II und III) einen Ammoniakgehalt, der zwischen 3 und 4 Moleculen NH_3 auf ein Mol. UO_2Cl_2 lag; Versuch I. ergab nur wenig über 2 Mol. NH_3.

Wenn ich angebe, dass das Product von II und III während des Verbringens vom Rohr in das Wageröhrchen stark Ammoniak abdunsten liess und das Product von I vor der Wägung offen über Schwefelsäure gestanden hatte, so ist eine Erklärung nicht schwierig. Es geht aus dem Gesagten wie aus den analytischen Resultaten hervor, dass das Uranylchlorid im trockenen Ammoniakgas mindestens 4 Molecule dess. aufnimmt, dass aber dieses Uranyltetrammondichlorür sich nur in einer Ammoniakatmosphäre erhält und aus derselben gebracht, sofort Ammoniak abdunsten lässt, bis die vorige Spannung durch Bildung einer neuen, natürlich sehr veränderlichen Ammoniakatmosphäre um dasselbe wieder hergestellt ist. Auf diese Weise ist das der Analyse II und III zu Grunde gelegte Product entstanden, in welchem man wohl ein Gemenge von Uranyltetrammondichlorür mit Uranyltriammondichlorür vor sich hat; das zur Analyse I benützte Product enthält in Folge Ammoniakverlustes durch die Wirkung der Schwefelsäure nur ein Gemenge von Tri- und Diammonchlorid. Alle drei Producte weisen ausserdem eine Differenz von 100 auf, welche nur von einem Aethergehalt herrühren kann, der aus dem angewandten Uranylchlorid in die Ammonverbindung übergegangen war.

I. Das angewandte Uranylchlorid war durch Abdunsten des Aethers, in dem es gelöst, im warmen Luftstrom erhalten worden.

0,5777 gr Subst. Zunahme: 0,0520 gr = 9,001%
0,6297 gr zur Analyse gab
0,3300 Pt = 0,0575 NH_3 = 9,10%
0,4025 UO_2 = 63,92%
0,4333 AgCl = 0,1070 Cl = 16,99%

II. Das angewandte Uranylchlorid war aus der äther. Lösung durch Verdunsten des Aethers im Vacuum erhalten, und hatte, nach einer besonderen Analyse, die Zusammensetzung: UO_2Cl_2. 2 Aether s. S. 18.

0,2379 gr; Abnahme 9,71% (0,0231 gr)
zur Analyse 0,2148 gr gab 0,0306 gr NH_3 = 14,24%
0,1400 gr AgCl = 0,03463 Cl = 16,12%

III. Das benützte Uranylchlorid war durch freiwilliges Verdunsten der ätherischen Lösung über Schwefelsäure erhalten worden.

0,4697 gr Chlorid: Abnahme 0,0224 = 4,77%
zur Analyse: 0,4473 gr gab 0,06678 NH_3 = 14,43%
0,2990 U_3O_8 = 0,2877 UO_2 = 64,32%
0,2964 AgCl = 0,0733 Cl = 16,39%

Zusammenstellung nebst Angabe der Atomquotienten:

	I.		II.			III.		
	%	Atomq.	%	Atomq.		%	Atomq.	
NH_3	9,10	0,535	14,24	0,838	3,7	14,34	0,850	3,6
UO_2	63,92	0,235	—	—	—	64,32	0,236	1
Cl	16,99	0,478	16,12	0,454	2	16,39	0,460	1,95
Rest	9,99					4,95		

V. Eigenschaften und Verhalten der Uranylammonchloride.

Um das Verhalten der genannten Verbindungen kennen zu lernen, und so eine Ansicht über die Festigkeit, mit der das Ammoniak gebunden, und über die Art und Weise dieser Bindung zu gewinnen, wurden mit dem Diammonchlorid, in welches die beiden andern durch Ammoniakabgabe ziemlich leicht übergehen, folgende Versuche gemacht. Es wurde untersucht:

A. das Verhalten an der Luft.
B. „ „ gegen Wasser.
C. „ „ beim Erwärmen.
D. „ „ beim Glühen.

Zu den Versuchen wurde wegen der Schwierigkeit der Entätherung meist die frische Substanz, die einige Zeit über Schwefelsäure oder anfangs Chlorcalcium getrocknet war, benützt.

A. Verhalten an der Luft.

Die ungemein grosse Neigung des Uranylchlorids, Wasser anzuziehen, welche soweit geht, dass ganz trockene Substanz in einigen Minuten an der Luft zu einem Syrup zerfliesst, liess auch für die Ammonverbindung hygroscopische Eigenschaft vermuten. Es wurde deshalb schon Mitte Februar des vorigen Jahres eine Portion des Diammonchlorids, welche vorher gut über Schwefelsäure getrocknet worden war, in einem weniger besuchten Zimmer dem Einflusse gewöhnlicher atmosphärischer Luft ausgesetzt, derart, dass die Luftcirculation über die Substanz hin ungehindert stattfinden konnte, ohne dass gleichzeitig Teilchen derselben verloren giengen oder Staub hinzudrang.

Die Wägungen ergaben (mit Auslassung der dazwischen vorgenommenen)

am 14. II. 82 Uhrglas+Substanz = 5,3990 gr
am 24. XI. 82 „ „ = 5,3990 gr

Das Gewicht war also vollkommen constant geblieben und damit die vollständige Luftbeständigkeit des Uranyldiamondichlorürs erwiesen.

B. Verhalten gegen Wasser.

Bekanntlich wird, wie so viele andere Chloride schwach basischer Elemente oder Radicale, das Uranylchlorid beim Abdampfen seiner Lösung in reinem Wasser zersetzt unter Abgabe von HCl und Bildung von Uranylhydrat $UO_2(OH)_2$.

Auch das Uranyldiammondichlorür wird durch Wasser zersetzt. Diese Zersetzung lässt sich in zweierlei Weise denken: einmal analog der Zersetzung des Uranylchlorids und zweitens analog der Zersetzung von Uranylsalzen durch wässriges Ammoniak, wobei die freiwerdende Säure wieder einen Teil des Niederschlags löst, wenn nicht Ammoniak genügend hinzugesetzt wird, um auch die Säure zu sättigen.

Diese Zersetzungen lassen sich durch folgende Gleichungen versinnbildlichen:

I. $UO_2(NH_3Cl)_2 + 2H_2O = UO_2(OH)_2 + {}_2NH_4Cl.$

II. $3UO_2(NH_3Cl)_2 + 3H_2O = U_2O_7(NH_4)_2 + UO_2Cl_2 + 4NH_4Cl.$

Beide Zersetzungsweisen konnte ich experimentell nachweisen, geleitet durch folgende kurze Ueberlegung: $UO_2(OH)_2$ und $U_2O_7(NH_4)_2$ sind unlöslich, UO_2Cl_2 und NH_4Cl löslich; trennt man daher den Rückstand durch Filtration von der Lösung, so wird im ersten Fall alles Uran in den Rückstand, alles Ammoniak und Chlor in die Lösung gehen, im zweiten Fall geht ein Teil des Ammoniaks in den Rückstand, ein Teil des Urans in die Lösung; sind beide Fälle vereinigt, so wird man sowohl im Niederschlag wie im Filtrat Uran und Ammoniak finden.

Die weitere Untersuchung ergab nun in der Tat, dass beide Zersetzungen neben einander verlaufen. Nach den

analytischen Resultaten der Versuche wiegt jedoch die Zersetzung nach Gleichung I. bedeutend vor. Es ist hiebei, was die Mengen-Verhältnisse, in denen beide Zersetzungen auftreten, betrifft, nicht gleichgiltig, ob man kaltes oder heisses Wasser anwendet. Der Unterschied gibt sich auch dem Auge zu erkennen; bei kochendem Wasser tritt nämlich die zweite Zersetzung derart in den Hintergrund, dass eine durch gelöstes Uranylchlorid bewirkte gelbe Färbung der Lösung nicht mehr bemerkt wird, während sie bei kalt angewendetem Wasser intensiv mit der Farbe der Uranylsalze auftritt.

Obwohl bis zum völligen Auflösen der Chlorreaction ausgewaschen war, wie eine mit $AgNO_3$ klar bleibende Probe vermuten liess, so ergab doch die Analyse des Rückstands in einigen Fällen ganz geringe Mengen Chlor.

Versuch I. Die Zusammensetzung der Substanz entsprach nach einer besonderen Analyse S. 23. b. III nahezu der Formel $UO_2(NH_3Cl)_2$ mit 72,41% UO_2, 18,36% Cl und 8,01% NH_3 (statt 8,79% auf Cl berechnet).

Zersetzung mit kochendem Wasser; Filtrat farblos.

0,6398 gr Subtanz

im Filtrat: 0,2965 gr Pt = 0,0518 NH_3 = 8,09%

0,1179 gr Cl = 18,43%

8,09% NH_3 entsprechen 16,89% Cl als Salmiak; also 1,54% Cl überschüssig und an Uran gebunden.

Versuch II. Verwendet frische, über Schwefelsäure getrocknete Substanz.

Zersetzung mit kochendem Wasser; Filtrat farblos.

0,7438 gr Substanz

im Filtrat: 0,0527 gr NH_3 = 7,09% (entsprechend 14,95% Cl)

0,4615 gr AgCl = 0,1142 Cl = 15,35%

Rückstand: 0,00391 NH_3 = 0,53%

0,4229 UO_2 = 56,86%

0,0168 AgCl = 0,00416 Cl = 0,56%

	Rückstand	Filtrat	Summe = ursprüngl. Substanz	Atomq.
NH_3	0,53	7,09	7,62	0,448
UO_2	56,86	(2,96 ber. aus Cl)	(59,82	0,220)
Cl	0,56	15,35	15,91	0,448

Versuch III. Zersetzung mit kaltem Wasser; Filtrat: grünlich-gelbe Farbe der Uranylsalze. Substanz: teilweise entäthertes Präparat.

0,9940 gr Substanz

im Filtrat: 0,06988 gr NH_3 = 7,03%
0,6671 gr AgCl = 0,1653 Cl = 16,63%
0,1060 gr U_3O_8 = 0,1020 UO_2 = 10,26%

im Rückstand: 0,01294 gr NH_3 = 1,30%
0,5936 U_3O_8 = 0,5712 gr UO_2 = 57,46%
0,0104 AgCl = 0,0042 gr Cl = 0,42%

	Rückstand	Filtrat	Summe = ursprüngl. Substanz	Atomq.	
	%	%	%		
NH_3	1,30	7,03	8,33	0,489	2,03
UO_2	57,46	10,26	67,72	0,248	1,03
Cl	0,42	16,63	17,05	0,480	2

C. Verhalten in der Wärme.

Die Abgabe von Ammoniak als solches oder als Ammonsalz beim Erwärmen gehört zu denjenigen Reactionen, welche mit wenig Ausnahmen allen Metallammonverbindungen gemeinsam sind und sich nur durch die näheren Umstände unterscheiden, unter denen sie eintreten, wodurch sie zu einer Vergleichung dieser Verbindung hinsichtlich ihrer Beständigkeit geeignet sind.

Diesem Verhalten schliessen sich auch die Uranylammonverbindungen an. Auch sie geben in der Wärme Am-

moniak und zwar mit Chlor zusammen als Chlorammonium ab.

Zur Untersuchung wurde das Uranyldiammondichlorür im trockenen Luftstrom, der durch etwas überhitzten Wasserdampf auf ca. 100° erwärmt wurde, behandelt; die Gase wurden durch eine Vorlage mit Salzsäure geleitet, in welcher das übergehende Ammoniak gebunden wurde und so mit Platinchlorid nach seiner Gesamtmenge quantitativ bestimmt werden konnte.

In einem Versuche, der unter 100° ausgeführt wurde, zeigte sich nach längerem Ueberleiten des Luftstroms nur ein sehr geringer Ammoniakgehalt in der Vorlage und ein dem entsprechend nur wenig verringerter Ammoniakgehalt des Rückstands.

In einem andern Versuche, in dem die Temperatur einmal unter 100° gesunken war, setzte sich am Ende der Röhre, in der sich die Substanz befand, geringes Sublimat von Salmiak an, ein Beweis, dass Ammoniak in der Tat als Chlorammonium weggeht.

In weiteren Versuchen, die mit dem auf ca. 100° erwärmten Luftstrom ausgeführt worden, ergab sich stets eine beträchtliche Ammoniakabnahme, etwa $^1/_3$ des Gesammtgehalts; ein constantes Gewicht des Rückstands, und damit verbunden ein Aufhören der Ammoniakabnahme, trat erst nach mehrtägigem Durchsaugen von erwärmter Luft ein.

Die Analyse des Rückstands ergab einen Mindergehalt an Ammoniak und Chlor; die zurückgebliebene Menge Ammoniak und die in der Vorlage durch Salzsäure gebundene Menge ergänzten sich zum Gesamtgehalt der Substanz an Ammoniak; der Chlorverlust entsprach ungefähr einer Chlormenge, die das übergegangene Ammoniak zur Bildung von Chlorammonium verlangte. Der Rückstand selbst hatte sich dunkler gefärbt.

Versuch I. 0,5915 gr Subst. unter 100° warm behandelt,

gaben: 0,002117 gr NH_3 = 0,36% ab
es blieb zurück: 0,0476 gr NH_3 = 8,06%

Versuch II. Temperatur durchaus auf ca. 100° erhalten.

1,0626 gr Substanz (s. Analysen S. 24 c. II. III.)
Gesamtabnahme 0,1376 gr = 12,95%
davon 0,0285 NH_3 (= 0,1630 Pt gewogen) = 2,68%
Rückstand: 0,06171 NH_3 = 5,81%
0,4971 AgCl = 0,1213 Cl = 11,42%
0,7374 U_3O_8 = 0,7096 UO_2 = 66,78%
Gehalt der ursprüngl. Substanz an Cl = 17,78%
„ des Rückstands an Cl = 11,42

daher Chlorabgabe beim Erwärmen 6,36%

das weggegangene Ammoniak 2,68% verlangt 5,60% zu Chlorammonium.

Die Tatsache, dass die Ammonverbindung Chlor verliert durch Erwärmen, steht im Einklang mit einer Beobachtung, die ich beim Uranylchlorid machte. Um nämlich einen Vergleich ziehen zu können zwischen dem Verhalten des Uranylammonchlorids u. Uranylchlorids erwärmte ich von letzterem eine abgewogene Menge auf 105° (im Trockenofen) und analysirte den Rückstand, wobei sich ein bedeutender Mindergehalt an Chlor ergab, während die dunkle Färbung deutlich eine Zersetzung der Substanz unter Chlorabgabe anzeigte.

Das Uranylchlorid war gewonnen durch Abdunsten einer ätherischen Lösung desselben im warmen, trockenen Luftstrom.

Zusammensetzung nach Analyse S. 19. c.
0,5720 gr Substanz: Abnahme 0,0437 gr = 7,64%

zurückgeb.: 0,3150 AgCl = 0,0780 Cl = 13,63% Atomq. 0,384 1,5
0,4180 U_3O_8 = 0,4022 UO_2 = 70,31% „ 0,258 1

Aus den angeführten Versuchen geht mit Evidenz hervor, dass bei etwa 100° das Diammonchlorid sich zu zersetzen beginnt, während das Tetrammonchlorid nach früher Mitgeteiltem nur in einer Ammoniakatmosphäre haltbar ist, das Triammonchlorid nach längerem Stehen über Schwefelsäure Ammoniak verliert, und beide nach und nach in das Diammonchlorid übergehen.

D. Verhalten beim Glühen.

Ammoniakverbindungen, deren Elemente mit Stickstoff Verbindungen (Nitrete) zu bilden vermögen, gehen beim Glühen für sich oder in Ammoniakgas in einfache Stickstoffverbindungen über. Von der Existenz solcher Stickstoffverbindungen des Urans wissen wir nur durch *Uhrlaub*, der (wie oben erwähnt) zweier erwähnt: einer U_3N_4, durch Glühen von UCl_4 in Ammoniakgas erhalten, und einer $U_9N_3O_{18}$(?), die in dem nach *Wöhler-Hermann*[1]) dargestellten krystallisirten Oxydul enthalten sei. Nach Analogie dieser letzteren Bildungsweise und nach Analogie mit den zu denselben Gruppen gehörigen Elementen Mo und W, deren Chloride schon in der Kälte mit Ammoniakgas sich unter bedeutender Wärmeentwicklung zu Stickstoffverbindungen umsetzen, konnte ich vermuten, dass auch beim Glühen des Uranyldiammondichlorürs eine Stickstoffverbindung entstehen werde.

Es wurden mehrere Versuche angestellt durch stundenlanges Glühen in Wasserstoff — bezügl. in Ammoniakgas, bis constantes Gewicht eintrat, zu einer solchen Stickstoffverbindung zu gelangen. Stets ergab sich nur die Reduction zu Uranoxydul ohne eine Spur von Stickstoffgehalt. Um sicher zu gehen wurde eine solcherweise durch Glühen

[1]) s. S. 16.

in Ammoniakgas erhaltene Substanz dem Verfahren einer quantitativen Stickstoffbestimmung unterworfen, also mit CuO gemischt mit vorgelegtem CuO und Kupferspiralen im trockenen, luftfreien Kohlendioxydstrom erhitzt und (nach dem etwas modificirten Verfahren von *Dumas*) Vorkehrung getroffen, den allenfalls gebildeten Stickstoff über Kalilauge ohne irgend welchen Verlust aufzufangen; das Resultat ergab nicht die geringste Stickstoffentwicklung. Ein durch Glühen in Wasserstoffgas erhaltenes Product ergab ebenso nur Uranoxydul:

0,3374 gr Substanz nach längerem Glühen in Wasserstoff 0,2200 gr Rückstand; nach dem Glühen desselben in Sauerstoff und Lösen in Salpetersäure ergab sich nach Ausfällung mit Ammoniak, Glühen und Reduction zu Uranoxydul wieder: 0,2206 gr UO_2.

VI. Einwirkung von Ammoniakgas auf eine alkoholische Lösung von Uranylchlorid.

Da durch Aether nur geringe Mengen des Chlorids aus dem Chlorirungsproduct des Uranoxyduls ausgezogen werden und der massenhafte Aetherverbrauch für einigermassen genügende Mengen reinen Uranylchlorids sehr viel Zeit für Rectification in Anspruch nahm und viel Materialverlust mit sich führte, hoffte ich durch Anwendung von absolutem Alkohol, in dem sich reichlichere Mengen des Chlorids lösten, diese Uebelstände vermeiden und zugleich eine grössere Menge der Ammoniakverbindung in derselben Zeit darstellen zu können.

Der alkoholische stark citronengelb gefärbte Auszug der chloridhaltigen Masse, ebenso wie die ätherische Lösung durch Zusammenreiben unter absolutem (über CaO destillirten) Alkohol erhalten, gab mit trockenem Ammoniak-

gas sofort einen gelben Niederschlag, ganz ähnlich dem aus der ätherischen Lösung erhaltenen.

Der Niederschlag wurde rasch auf das Filter gebracht und mit Aether gewaschen um den anhängenden Alkohol wegzubringen, dann über Schwefelsäure kurze Zeit getrocknet.

Von dem so erhaltenen Niederschlage wurde nun bestimmt:

a. die Zusammensetzung desselben nach dem Verweilen im Vacuum über Schwefelsäure,
b. das Verhalten beim Erwärmen,
c. das Verhalten gegen Wasser.

Aus diesen Versuchen ergab sich nun, dass der vorliegende Körper keine Ammonverbindung ist, nach Analogie der aus Aetherlösung erhaltenen, sondern höchstens ein Gemenge einer solchen mit Ammonuranat, Salmiak u. a.; es zeigte sich ferner, dass das Mischungsverhältniss dieser Gemengteile nicht stets dasselbe ist.

a. 0,6920 gr Subst. verloren im Vacuum 0,0320 gr = 5,09%

Rückstand: 0,5970 gr gab

0,0226 NH_3 = 3,78% NH_3
0,1389 AgCl = 0,0344 Cl = 5,76% Cl
0,3457 UO_2 = 57,90% UO_2

also mit Angabe der Atomquotienten:

NH_3	3,78%	0,222	4,11
UO_2	57,90	0,213	3,95
Cl	5,76	0,162	3

b. 0,4765 gr Subst., in neuer Operation dargestellt, ergab 0,0478 gr = 10,03% Abnahme und 0,4287 gr Rückstand, nach längerem Behandeln im warmen Luftstrom (Vorrichtung wie früher.)

in der Vorlage: 0,005525 gr NH_3 = 1,16% (als solches übergegangen; durch Titriren best.)

im Rückstand: 0,0078 Pt = 0,00136 NH_3 = 0,29%
0,2966 UO_2 = 62,25%
0,0780 AgCl = 0,0193 Cl = 4,02%

	Rückstand	Atomquot.	
NH_3	0,29%	—	
UO_2	62,25	0,229	2
Cl	4,05	0,114	1

c. Substanz wie b.; 0,9694 gr Substanz durch kochendes Wasser zersetzt; Filtrat farblos, neutral reag.
Filtrat 0,1496 AgCl = 0,03701 Cl = 3,82%
(verlangen zu NH_4Cl : 1,826% NH_3)
Rückstand: 0,0780 Pt = 0,001365 NH_3 = 1,41%
0,0075 AgCl = 0,00185 Cl = 0,198%
Summe: 3,24% NH_3; Atomquot.: 0,191 1,69
4,02% Cl; „ 0,113 1

Die Erwartung auf die angegebene Weise zu einer Ammonverbindung zu gelangen, hat sich also nicht bestätigt: aus den Versuchen hatte sich vielmehr ergeben, dass Uranylchlorid und Alkohol bei Gegenwart von Ammoniak gegenseitig umsetzend auf einander einwirken, wobei dem Uranylchlorid jedenfalls Chlor entzogen wird, während ein Teil des Uran mit NH_3 zu Uranat zusammentritt.

Eine vollständige Erklärung dieser jedenfalls ziemlich verwickelten Zersetzung lässt sich jedoch auf Grund der gemachten Versuche nicht geben, ist auch für die vorliegende Arbeit von keinem Belang, für welche nur noch der Schluss anzugeben ist, dass das alkoholische Hydroxyl und die Oxyalkylgruppe ähnliche Umsetzungen herbeiführen wie das Wasser, während Dialkyloxyd (Aether) keinen merklichen Einfluss bei gewöhnlicher Temperatur ausübt. Erst wenn man die aetherische Lösung des Uranylchlorids längere

Zeit stehen lässt, scheidet sich ein weisslicher Körper aus, der Uran und Chlor enthält; unter dem Einflusse directen Sonnenlichts kann schliesslich fast alles Uran als syrupöse, schwärzliche Flüssigkeit ausfallen, die wahrscheinlich aus UCl_4 besteht. [1])

Bei einem Rückblick auf die angeführten Versuche geht nun als allgemein interessante Tatsache hervor, dass auch das Uran bei Abwesenheit von Wasser oder Alkoholen mit Ammoniak den bekannten Metallammonverbindungen analoge Verbindungen bildet, die sich in ihrem Verhalten, soweit dasselbe bei dem vollständigen Fehlen eines Lösungsmittels und bei dem zersetzenden Einfluss von Wasser untersucht werden konnte, nur durch einige dem Element Uran eigentümliche Eigenschaften auszeichnen, sonst aber sich der berührten Gruppe von Verbindungen in allem anschliessen.

Um eingehendere Vergleiche anstellen und daraus vielleicht Schlüsse auf die Natur der Elemente und auf ein dieselbe beherrschendes Gesetz ziehen zu können, müsste nun auch das Molybdaen und Wolfram einer solchen Untersuchung unterworfen werden. Auch die Einführung substituirter Ammoniake dürfte zu einigen interessanten theoretischen Ergebnissen führen. Vorversuche, die ich mit Anilin ausführte, haben mich durch die abweichenden Eigenschaften der Einwirkungsproducte zu dieser Ansicht geführt; ich hoffe Zeit zu finden zur näheren Untersuchung der angedeuteten Verhältnisse.

Am Schlusse dieser Abhandlung muss ich auch noch die interessante Tatsache hervorheben, die sich im Verlaufe

---

[1]) *Gehlen*, Ann. Gehlen 3. 569.

der Arbeit nebenbei ergab, das ist die Existenz von Aetherverbindungen des Uranylchlorids wie des Uranyldiammondichlorids.

Es ist kein Zweifel, dass sowol $UO_2Cl_2.2$Aether als $UO_2(NH_3Cl)_2.1$ Aether wolcharacterisirte Verbindungen sind, in denen Aether die Rolle des Krystallwassers oder vielleicht besser, wegen der Schwierigkeit der Entätherung, die ja selbst über dem Siedepunkt des Aethers erst teilweise eintritt, die Rolle des Halhydratwassers spielt.

Es ist diese Tatsache insofern besonders interessant, als man bis jetzt nur wenige derartige Aetherverbindungen kennt; *Beilstein* zählt deren in seinem anerkannt vollständigen und vorzüglichen Handbuch der organischen Chemie nur etwa zwölf auf.

Um diese Tatsachen zu theoretischen Speculationen verwenden zu können, müssen jedoch noch weitere Untersuchungen in dieser Richtung vorgenommen werden.